

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-189043

(43)Date of publication of application : 21.07.1998

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

C07D317/42

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 08-347102

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 26.12.1996

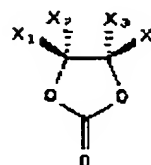
(72)Inventor : ARAI JUICHI  
KATAYAMA HIDEAKI  
ITO YUTAKA

## (54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

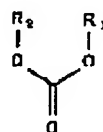
## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a lithium secondary battery incombustible and free from degradation of a battery function, and ensuring high safety by applying the constitution that an electrolyte is dissolved in an organic solvent made of chain carbonate blended with mono-halogenated or di-halogenated cyclic carbonate to a specific ratio for use as a nonaqueous electrolyte.

**SOLUTION:** A negative electrode of graphitic carbon material capable of storing and releasing lithium, and a positive electrode of lithium transition metal composite oxide such as LiCoO<sub>2</sub> are provided and a nonaqueous electrolyte formed out of an electrolyte such as LiPF<sub>6</sub> dissolved in a nonaqueous solvent is used, thereby providing a lithium secondary battery. The nonaqueous solvent in this case is composed of 5wt% to 40wt% of the chain carbonate expressed by the formula II where R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are an alkyl group having three or less carbons), blended with the mono-halogenated or di-halogenated cyclic carbonate expressed by the formula I where X<sub>1</sub> to X<sub>4</sub> are F, Cl, Br and H respectively, 1 and 2 thereof are halogen, and 2 and 3 are hydrogen.



I



II

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-189043

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月21日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A
C 0 7 D 317/42		C 0 7 D 317/42	
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C
			D
4/58		4/58	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号	特願平8-347102	(71) 出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目 6 番地
(22) 出願日	平成 8 年(1996) 12月26日	(72) 発明者	新井 寿一 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株 式会社日立製作所日立研究所内
		(72) 発明者	片山 秀昭 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株 式会社日立製作所日立研究所内
		(72) 発明者	伊藤 豊 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株 式会社日立製作所日立研究所内
		(74) 代理人	弁理士 小川 勝男

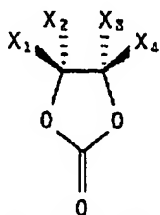
(54) 【発明の名称】 リチウム 2 次電池

## (57) 【要約】

【課題】 非水電解液を難燃化し、加熱や過充電等の異常使用時にも事故の起きない安全性の高いリチウム 2 次電池を提供する。

【解決手段】 非水電解液を、(化 1)

【化 2 5】

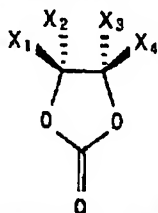


で表されるモノハロゲン化またはジロハング化した環状カーボネートと 5～40 重量%の鎖状カーボネートとの混合溶媒とし、リチウム塩を  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$  の一方もしくは両方、または、これらに  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2(\text{CH}_3)\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_4$  の少なくとも 1 つを混合し組成する。この電解液は黒鉛系、難黒鉛系の双方の負極活物質に適用可能であり、また、これらに金属酸化物を添

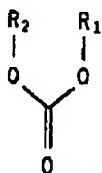
加したものを負極活物質とすることにより電池容量を向上させることもできる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを吸蔵放出可能な材料から成る負荷と、リチウム遷移金属複合酸化物から成る正極と、非



(式中、 $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ および $X_4$ はフッ素、塩素、臭素または水素を表し、これらの何れか1つまたは2つがハロゲン元素であり、2つまたは3つが水素である。)で



(式中、 $R_1$ ,  $R_2$ は炭素数3以下のアルキル基を表す。)で表される鎖状カーボネート1種以上から成り、鎖状カーボネートの全溶媒中に占める割合が5~40重量%であることを特徴とするリチウム2次電池。

【請求項2】 負極が黒鉛系または難黒鉛系炭素材料、または、これら炭素材料と金属もしくはIV族元素の酸化物との混合物であることを特徴とする請求項1記載のリチウム2次電池。

【請求項3】 正極がコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム、または、一部がコバルトあるいはアルミニウムで置換されたニッケル酸リチウムもしくはマンガン酸リチウムであることを特徴とする請求項1記載のリチウム2次電池。

【請求項4】 環状カーボネートが4-クロロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンであり、鎖状カーボネートがジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートから選ばれたいずれか1種類以上であることを特徴とする請求項1記載のリチウム2次電池。

【請求項5】 非水電解液が電解質として $LiPF_6$ ,  $LiBF_4$ の一方もしくは両方を含むことを特徴とする請求項1または4記載のリチウム2次電池。

【請求項6】 非水電解液が電解質として $LiPF_6$ ,  $LiBF_4$ の一方もしくは両方と、 $Li_3PO_4$ ,  $Li_2(OH)_3PO_4$ ,  $Li(CH_3)_2PO_4$ ,  $Li_2(C_2H_5)PO_4$ ,  $Li(C_2H_5)_2PO_4$ の少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項1または4記載のリチウム2次電池。

【請求項7】 負極が黒鉛材料からなり、正極がコバルトを含むニッケル酸リチウムからなり、非水電解液の溶媒が環状カーボネートが4-クロロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンと、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートの3種の鎖状カーボネートを請求項1記載の範囲で混合したものからなり、非水電解液の電解質が、 $LiPF_6$ ,  $LiBF_4$ ,  $Li$

水溶媒に電解質が溶解されて成る非水電解液とを備えるリチウム2次電池において、非水溶媒が(化1)

【化1】

…(化1)

表されるモノハロゲン化またはジハロゲン化環状カーボネートと、(化2)

【化2】

…(化2)

$i_2(OH)_3PO_4$  からなることを特徴とする請求項1から6記載のリチウム2次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はリチウム2次電池に係わり、特に、非水溶媒を工夫することにより安全性と電池特性とを向上したリチウム2次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 非水電解液を用いたリチウム2次電池は、高電圧・高エネルギー密度を有し、かつ、貯蔵性能や低温動作性に優れ、広く携帯用民生電気製品に利用されている。また、この電池を大型化し、電気自動車用や家庭用の夜間電力貯蔵装置として活用していくための研究・開発が盛んに行われている。

【0003】 しかし、これらに利用される溶媒の多くは引火点が低く、燃焼性が高いため、過充電や加熱等により発火、爆発等の危険性がある。そこで、最近ではこの電池の安全性を確保するための提案が増加してきている。例えば、特開平7-192762号公報では燃焼抑制効果が期待できるハロゲン化ギ酸エステルを環状炭酸エステルに混合することにより、燃焼性を低減でき、かつ、高負荷特性、低温特性、及び、サイクル特性ともに十分な特性が得られることが示されている。また、特開平8-45544号公報にはハロゲン化されたエステルを混合することが記されているが、ハロゲン化ギ酸エステルやハロゲン化エステル類は、ハロゲン化していない環状カーボネートよりも引火点が低い場合もあり、必ずしも十分な難燃化が実現されたとは考え難い。また、特開平4-184370号公報や特開平8-88023号公報では、自己消火作用が期待されるリン酸エステルを電解液に含有することが記されているが、サイクル特性が若干劣る傾向がある。

【0004】 そこで、電解液難燃化の手段として、これまでも電池のサイクル特性や低温特性を向上する目的で

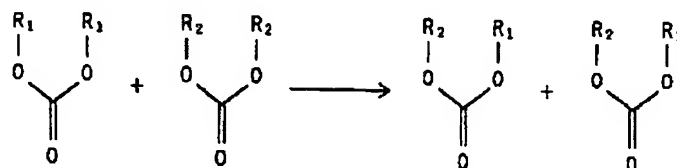
幾つか提案されている環状カーボネートのハロゲン化が考えられる。環状カーボネートのハロゲン化に関しては、例えば、特開昭62-290072号公報、特開昭62-217567号公報および特開平7-240232号公報では、サイクル、低温特性あるいは電流特性の改善のため、ハロゲン化エチレンカーボネートの使用が提案されている。

【0005】しかし、ハロゲン化エチレンカーボネートを単独で用いた場合、電流特性が低い、あるいは、サイクル特性が十分ではないという欠点がある。混合して用いた場合の難燃性はまだ考慮されていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】電解液の難燃性を損わない、また、電池性能を低下させない範囲で、ハロゲン化エチレンカーボネートへの鎖状のカーボネートの混合量を規定し、安全性の高いリチウム2次電池を提供することである。

【0007】



… (化3)

【0010】(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は炭素数3以下のアルキル基を表す。)に示すエステル交換反応を起こすため、式に示す様に対称な構造をもつ2種類の分子を添加しても非対称な構造の分子が生成し、電池作製時の電解液組成と異なってくる。しかし、幾度かの充放電サイクル後に、過充電や電池加熱等の安全性試験を行ったが、その

【課題を解決するための手段】モノハロゲン化またはジハロゲン化環状カーボネートを溶媒とした電池の電流特性やサイクル特性等の電池性能は、意外にも5重量%以上の少量の鎖状のカーボネートの添加によって、改善できることが分かった。また、40重量%の鎖状カーボネートの混合までは、燃焼性を抑制する効果があることが分かった。従って、この範囲、即ち、5重量%から40重量%の範囲で1種または数種の鎖状カーボネートを添加した、モノハロゲン化またはジハロゲン化環状カーボネートの混合溶媒を非水電解液の溶媒とすることで、電池特性を損なうことなく、電解液の難燃化が達成でき、安全性の高いリチウム2次電池を提供できる。

【0008】但し、鎖状カーボネートは電池の充放電過程で(化3)

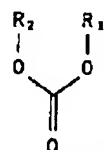
【0009】

(化3)

効果は十分維持されており、本発明における鎖状カーボネートの化学構造は電池作製時の組成に限定する必要はない。即ち、本発明における難燃性電解液中の鎖状カーボネートとは、(化2)

【0011】

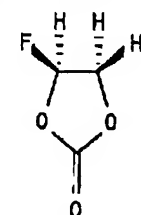
(化2)



… (化2)

【0012】(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は炭素数3以下のアルキル基を表す。)で表される対称、及び、非対称な構造の混合組成物である。

【0013】モノハロゲン化またはジハロゲン化環状カ



… (化4)

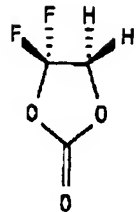
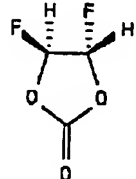
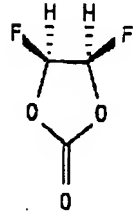
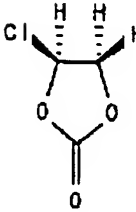
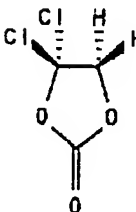
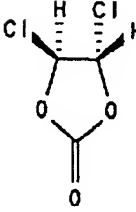
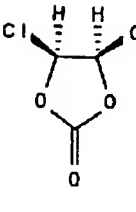
【0015】

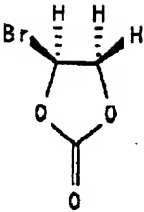
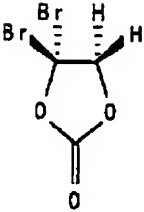
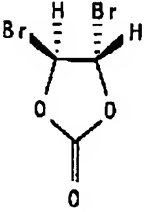
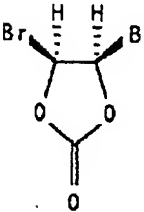
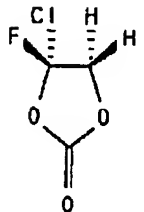
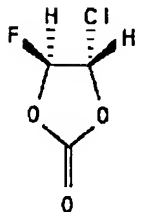
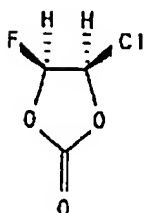
【化5】

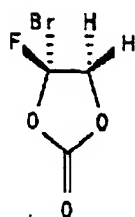
ーボネートとしては、(化4)から(化24)

【0014】

(化4)

[0016]		[化6]	… (化5)
[0017]		[化7]	… (化6)
[0018]		[化8]	… (化7)
[0019]		[化9]	… (化8)
[0020]		[化10]	… (化9)
[0021]		[化11]	… (化10)
[0022]		[化12]	… (化11)

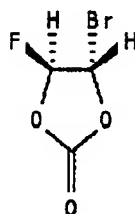
[0023]		【化13】	… (化12)
[0024]		【化14】	… (化13)
[0025]		【化15】	… (化14)
[0026]		【化16】	… (化15)
[0027]		【化17】	… (化16)
[0028]		【化18】	… (化17)
[0029]		【化19】	… (化18)



… (化19)

【0030】

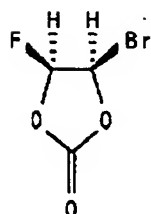
【化20】



… (化20)

【0031】

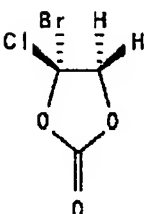
【化21】



… (化21)

【0032】

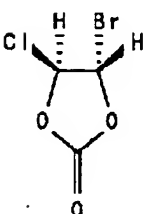
【化22】



… (化22)

【0033】

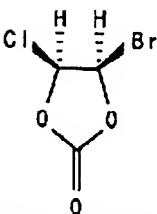
【化23】



… (化23)

【0034】

【化24】



… (化24)

【0035】に示す構造の化合物を用いることができる。分子軌道計算によれば、環状カーボネートはハロゲン化することにより分子軌道エネルギーが変化することが分かる。耐酸化性の尺度である最高被占軌道のエネルギー（HOMO）は、フッ素の置換数を増加すると高くなり、塩素及び臭素では大きな変動はないことが分かった。また、耐還元性の尺度である最低空軌道のエネルギー（LUMO）は、どのハロゲン原子を導入しても低下する傾向があることが分かった。従って、上記化合物の

うちフッ素を含むものが好ましく、また、ハロゲンの数は1つの方が好ましい。

【0036】さらに、ハロゲンの置換数を増すと難燃性は向上するが、電極との親和性が低下するため、界面抵抗が大きくなり電流特性が悪くなる傾向がある。この点からも、モノハロゲン化またはジハロゲン化環状カーボネートが好ましい。

【0037】鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボ



ネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネートを用いることができる。電解質であるリチウム塩には、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ が好適であり、これらを単一で用いても、また、混合して用いても良い。また、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_4$ を混合して用いても良い。

【0038】負極材料のうち、リチウムを吸蔵放出可能な炭素材料の種類は黒鉛であっても、難黒鉛であっても良い。また、これら炭素材料に混合して用いる金属もしくはIV族元素の酸化物としては、銅、銀、錫、ゲルマニウム、硅素などが好ましい。正極材料としては、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム、または、一部がコバルトあるいはアルミニウムで置換されたニッケル酸リチウムもしくはマンガン酸リチウムを用いることができる。

【0039】本発明の電池形状は、特に限定する必要はなく、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等の種々の形状にすることができる。

【0040】鎖状カーボネートによる電池特性の改善効果の要因は、未だ十分解明されていないが、混合量による溶液構造の変化が関係していると考えられる。図1に、モノクロロエチレンカーボネート（4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン；以下CLEC1と略記）とジメチルカーボネートと（以下DMCと略記）の混合溶媒とし、 $\text{LiPF}_6$ を塩とした電解液のカルボニル炭素のNMR（核磁気共鳴スペクトル）で評価した溶媒和シフトの変化を示す。リチウムイオンは正電荷を有するので、カルボニル炭素の溶媒和シフトはこのイオンへの溶媒和量が増えれば大きくなる（低磁場を正に表示した）が、図1に示す様にCLEC1の溶媒和シフトは鎖状カーボネートの混合量に対して直線的な変化を示さない。これは、環状カーボネートであるCLEC1と鎖状カーボネートであるDMCとが相互作用していることを示唆するものである。本発明で規定した鎖状カーボネ

ートの混合量5～40重量%では、CLEC1の溶媒和シフトは減少し、DMCのそれはほぼ横道いになっており、これらの間の相互作用が強く、リチウムイオンとの溶媒和が弱まった状態にあると考えられる。そのため、電極でのリチウムイオンの授受が容易になり、電池特性が向上するものと考えられる。また、ハロゲン化環状カーボネートと鎖状カーボネートとが強い相互作用をした状態にあるため、ハロゲン化環状カーボネートにより鎖状カーボネートの燃焼性が低下するのではないかと考える。

【0041】

【発明の実施の形態】以下、この発明を実施例により具体的に説明する。

【0042】（実施例1）環状カーボネートとしてCLEC1を、鎖状カーボネートとしてDMCを用い、鎖状カーボネートの混合量を25重量%とし、リチウム塩として $\text{LiPF}_6$ を1M（1モル/リッター）溶解し、実施例1の電解液を調製した。

【0043】電池性能及び電池の安全性試験のため、図2に示す構造（高さ6.3mm、外径18mm）の円筒型電池を作製した。負極は、負極活物質である難黒鉛炭素と結着剤であるポリビニリデンフロライド（以下PVDFと略記）とをN-メチルピロリドン（以下NMPと略記）に溶解したペーストを厚さ20 $\mu\text{m}$ の銅箔の集電体両面に塗布、加熱・加圧成型して得た。正極は、正極活物質である $\text{LiCoO}_2$ と、PVDFと導電助剤であるグラファイト系炭素剤とをNMPに溶解したペーストを厚さ20 $\mu\text{m}$ のアルミ箔の集電体両面に塗布、加熱・加圧成型して得た。これら負極及び正極の間に、厚さ25 $\mu\text{m}$ のポリエチレン製セパレータを挟み、捲回して電極群を形成し、各電極の端子を電池缶及び電池蓋にスポット溶接した後、電解液を注入して実施例1のリチウム2次電池を得た。

【0044】（実施例2～4、比較例1、2）電解液として表1

【0045】

【表1】

表 1

試料	CLEC1 (wt%)	DMC (wt%)	初期充電容量 (mAh)	初期放電容量 (mAh)	電解液の燃焼性
実施例1	75	25	1400	1250	引火せず
実施例2	95	5	1380	1220	引火せず
実施例3	90	10	1380	1230	引火せず
実施例4	60	40	1360	1200	引火せず
比較例1	100	0	300	100	引火せず
比較例2	25	75	1370	1200	引火・燃焼

【0046】に示すDMCの混合量の溶媒を用いて、実施例2～4の電池、及び、比較例1、2の電池を作製し

た。

【0047】（電池初期容量の評価）作製した電池を定

電流 (0.2 C = 280 mA)・定電圧 (4.2 V) で充電し、0.2 C 定電流で放電した際の初期の充電容量、及び、放電容量を表1に比較した。比較例1の結果から明らかな様に、C1EC1が100重量%、即ち、C1EC1単独を溶媒とした電解液では充電容量、放電容量ともに極めて低く、十分な電池特性が得られないことが分かる。また、初期充放電容量は図1に示したC1EC1の溶媒和シフトが最も小さくなったDMCの混合量25重量%の点で最も良くなっていることが分かる。

【0048】(電解液難燃性の評価) 実施例1～4及び比較例1, 2の電解液に関して、麻袋を幅1cm, 長さ30cmに切り出し、それぞれの電解液を重量で3g含浸させて金網上に置き、この試料の一端にガスライターの炎を接触させ燃焼性を調べた。その結果、表1に示す様にDMCを75重量%混合した電解液では引火・燃焼が確認された。従って、難燃性の観点から許容できるDMCの混合量は75重量%よりも少なくする必要があり、電池容量の点からDMCを40重量%以上にしても大きな効果がないので、安全設計の観点からDMCの混合量は

40重量%以下で十分である。

【0049】(溶媒の混合割合に対する難燃性) リチウム塩を含む電解液は、燃焼しにくくなるのでC1EC系に關し、溶媒のみの燃焼性を上記と同じ方法で評価した。その結果を図3に示す。図3から明らかな様に、DMCが重量%で40、容量%で30を超えると電解液溶媒の燃焼性は燃焼長、燃焼速度ともに急激に高くなっている。

【0050】(比較例3) 電解液の溶媒をプロピレンカーボネート(50重量%)とDMC(50重量%)の混合組成として、比較例3の電池を作製した。

【0051】(バーナー加熱試験) これら電池の安全性を評価するため、電池をそれぞれの初期容量まで充電した後、電池を横倒しに置き、下からバーナーの直火で電池の中央部を加熱し、変化を観察した。バーナーの炎の温度は約700℃であった。この結果を表2

【0052】

【表2】

表 2

試料	バーナー加熱試験	過充電試験	サイクル試験後の放電容量(mAh)
実施例1	開缶・発煙	電池膨れ	1200
実施例2	開缶・発煙	電池膨れ	1180
実施例3	開缶・発煙	電池膨れ	1200
実施例4	開缶・発煙	電池膨れ	1200
比較例1	開缶・発煙	電池膨れ	200
比較例2	開缶・発煙	電池膨れ	1250
比較例3	破裂・発火	爆発	1250

【0053】に示す。C1EC1を含む電解液の電池は電池蓋のカシメ部が破れ、気化した電解液が白煙状になって発散したのみであった。しかし、ハロゲンを含まない電解液を用いた比較例3の電池はカシメ部が破裂して破れ、そこから発火して、電解液が燃焼した。

【0054】(過充電試験) これら電池をそれぞれの初期容量まで充電した後、15Vの直流電源に繋ぎ、2800mAh(2.0C)の充電電流を30分間通じ、変化を観察した。その結果を表2に示す。C1EC1を含む電解液の電池は電池蓋の膨れは観測されたが、破裂・爆発等は生じなかった。これに対し、ハロゲンを含まない比較例3の電池は爆発してしまった。

【0055】(サイクル試験) これらの電池を0.2C定電流・4.2V定電圧で充電し、10分保持し、0.2C定電流で放電し、10分保持する充放電の繰り返しを1サイクルとするサイクル試験を実施した。100サイクル目の放電容量を表2に示す。C1EC1とDMCの混合電解液を用いた電池はほぼ同程度の保持量にあったが、DMCの混合量が多いものの方が保持率は高かった。また、C1EC1が100%の比較例1の電池では

サイクルを繰り返すことにより若干の容量の上昇が見られた。これは、おそらく通電によりC1EC1の一部が反応して電極界面が改質されたため、充放電の効率が上がったのではないかと考える。

【0056】以上の様に、電解液にハロゲンを含む分子を混合した電解液では、加熱や過充電等の異常な使用に対しても安全であることが分かった。また、鎖状カーボネートと混合することによって、電池特性が飛躍的に改善できることも分かった。

【0057】(実施例5, 6) 実施例1と同じ電解液、正極材料を用い、負極活物質を鱗片状黒鉛材料とした実施例5の電池、また、この炭素材料に錳酸化物を5重量%添加した材料を負極とした実施例6の電池を作製した。実施例5の電池を、実施例1と同条件の0.2C定電流・4.2V定電圧で充電した初期充電容量は1450mAhであった。また、0.2C定電流条件での初期放電容量は1200mAhであった。また、実施例6の電池を同条件で充電した初期充電容量は1500mAhであり、0.2C定電流条件での初期放電容量は1300mAhであった。この様に黒鉛負極では不可逆な容量が大

きくなるが、この電解液が負極炭素材料の種類によらず使用可能であり、金属酸化物を添加すると電池容量を向上できることがわかった。

【0058】（実施例7, 8, 9）実施例1と同じ溶媒組成で、リチウム塩を $\text{LiPF}_6$ が0.75Mと $\text{LiBF}_4$ が0.25Mの混合とした電解液を用い、実施例1と同じ電極材料を用いた実施例7の電池、また、実施例1と同じ溶媒組成で、リチウム塩を $\text{LiPF}_6$ が0.90Mと $\text{Li}_3\text{PO}_4$ が0.10Mの混合とした電解液を用い、実

施例1と同じ電極材料を用いた実施例8の電池、また、実施例1と同じ溶媒組成で、リチウム塩を $\text{LiPF}_6$ が0.70Mと $\text{LiBF}_4$ が0.20Mと $\text{Li}_3\text{PO}_4$ が0.10Mの混合とした電解液を用い、実施例1と同じ電極材料を用いた実施例9の電池を作製した。

【0059】これら電池の初期容量とサイクル試験の結果を表3

【0060】

【表3】

表 3

試料	初期充電容量 (mAh)	初期放電容量 (mAh)	サイクル試験後の 放電容量(mAh)
実施例7	1400	1250	1200
実施例8	1400	1280	1220
実施例9	1380	1280	1250

【0061】に示す。リチウム塩を $\text{LiPF}_6$ と $\text{LiBF}_4$ との混合組成としても、電池特性に変化はなかった。さらに、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ を混合すると電池特性に若干の改善があった。また、これらの電解液は電解液難燃性評価においてすべて引火しなかった。

【0062】

【発明の効果】以上の様に、電解液の溶媒をモノハロゲン化またはジハロゲン化した環状カーボネートと5～40重量%の鎖状カーボネートとの混合溶媒とし、リチウム塩を $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ の一方もしくは両方を含み、または、これらに $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2(\text{CH}_3)\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_4$ の少なくとも1つを混合した電解液組成とすることにより、電解液の難燃化が達成でき、かつ、リチウム2次電池の電池特性を維持した高安全型リチウム2次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

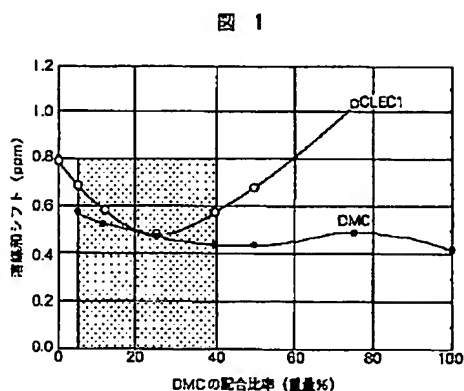
【図1】本発明の電解液の溶液状態の変化の説明図である。

【図2】本発明のリチウム2次電池の一実施例を示す縦断面図である。

【符号の説明】

1…正極、2…負極、3…正極リード端子、4…負極リード端子、5…セパレータ、6…電池容器、7…電池封口板、8…パッキン、9、10…絶縁板、11…電流遮断用薄板。

【図1】



【図2】

